

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl. 2:

C 23 F 7/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 19 33 013 C 3

Patentschrift 19 33 013

11

21

22

23

24

25

Aktenzeichen: P 19 33 013.3-45

Anmeldetag: 28. 6. 69

Offenlegungstag: 7. 1. 71

Bekanntmachungstag: 29. 12. 77

Ausgabetag: 21. 9. 78

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

26

Unionspriorität:

27 28 29

= H/3586

54

Bezeichnung: Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium, Eisen und Zink mittels komplexe Fluoride enthaltender Lösungen

73

Patentiert für: Gerhard Collardin GmbH, 5000 Köln

72

Erfinder: Ries, Christian, 5000 Köln; Stolzenfeld, Günter, 5032 Hürth

55

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

FR	8 68 380
BE	7 10 840
BE	7 07 669
US	22 76 353
US	22 13 263

DE 19 33 013 C 3

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium, Zink und Eisen mittels saurer Lösungen unter gleichen Arbeitsbedingungen für alle Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit einer chromsäure-, phosphorsäure- und oxalsäurefreien Lösung mit einem pH-Wert über 3,5, die komplexe Fluoride des Bors, Titans oder Zirkoniums in Mengen von 0,1–15 g/l, bezogen auf die Metalle, und 0,5 bis 30 g/l Oxidationsmittel, berechnet als Natriummetanitrobenzolsulfonat, enthält, bis zur Ausbildung einer Schicht behandelt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit Lösungen, deren pH-Wert über 3,5–6,8, vorzugsweise 3,6–4,6 beträgt, bei Temperaturen von 40–60° C 3–180, vorzugsweise 5–30 Sekunden behandelt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit sauren Lösungen behandelt werden, die komplexe Fluoride des Bors enthalten.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit sauren Lösungen behandelt werden, die 0,1–5 g/l lösliche Metallsalze von Metallen enthalten, die in der Spannungsreihe zwischen Wasserstoff und Magnesium stehen und unlösliche Oxide bilden.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit sauren Lösungen, die als Oxidationsmittel Natriummetanitrobenzolsulfonat enthalten, behandelt werden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen nach Ausbildung der Schutzschicht mit Chromsäure und/oder Phosphorsäure enthaltenden Lösungen nachbehandelt werden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen nach Ausbildung der Schutzschicht mit einer verdünnten Chromsäure, die Chrom(III)-ionen enthält, nachbehandelt werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsbad mit Lösungen und/oder Konzentraten ergänzt wird, die komplexe Fluoride des Bors, Titans oder Zirkoniums und mindestens ein Oxidationsmittel enthalten und ein Säureverhältnis von freier Säure : Gesamtsäure von 1:1,05 bis 1:3 besitzen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium, Eisen bzw. Stahl sowie Zink bzw. verzinkten Oberflächen mittels saurer Lösungen unter gleichen Arbeitsbedingungen für die genannten Metalle. Das Verfahren wird besonders für Bandmaterial angewendet.

Es ist bekannt, mittels saurer Lösungen auf Stahl und Zink oder verzinkten Oberflächen zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Haftung von Farb-, Lack- und Kunststoffschichten Schutzschichten

aufzubringen. Hierzu hat man bei Stahloberflächen im allgemeinen Phosphatierungs- und bei Zinkoberflächen Phosphatierungs- und Chromatierungsverfahren verwendet. Mit diesen Verfahren konnten aber nicht in allen Fällen befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Die Phosphatschichten, die an sich einen guten Korrosionsschutz verleihen, haben den Nachteil einer mangelnden Lackhaftung, wenn nach der Lackierung noch eine Verformung vorgenommen wird. Auch die durch nichtschichtbildende Phosphatierungsverfahren erzeugten relativ dünnen Schichten genügen in dieser Hinsicht den Praxisanforderungen nicht. Die genannten Anforderungen werden zwar bei Zink von Chromatschichten besser erfüllt, aber die Chromatierungsverfahren haben den Nachteil, daß große Mengen Abwasser entgiftet werden müssen und hierdurch die Verfahren besonders aufwendig werden. Auch ist selbst bei den Chromatschichten oft eine bessere Haftung der Lack- und Kunststoffschichten erwünscht. Dies trifft besonders dann zu, wenn es sich um eine Oberflächenbehandlung von feuerverzinktem Stahl handelt.

Auf Aluminium werden im allgemeinen Chromatschichten aufgebracht. Diese Verfahren sind jedoch nicht zum Aufbringen von Schutzschichten auf Eisen und Stahl geeignet. In der Praxis tritt vielfach, besonders in Bandanlagen, das Problem auf, mit den gleichen Verfahren Stahl und verzinkte, insbesondere sendzimirverzinkte Oberflächen sowie auch Aluminiumoberflächen, zu behandeln. Es ist relativ aufwendig, für jedes der genannten Metalle eine spezielle Lösung zum Einsatz zu bringen.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein einfaches Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten auf Aluminium, Eisen bzw. Stahl und Zink oder verzinkten Oberflächen zu entwickeln, das es gestattet, unter gleichen Arbeitsbedingungen die verschiedenen Metalloberflächen zu behandeln.

Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberflächen mit einer chromsäure-, phosphorsäure- und oxalsäurefreien Lösung mit einem pH-Wert über 3,5, die komplexe Fluoride des Bors, Titans oder Zirkoniums in Mengen von 0,1 bis 15 g/l, bezogen auf die Metalle, und 0,5–30 g/l Oxidationsmittel, berechnet als Natriummetanitrobenzolsulfonat, enthält, bis zur Ausbildung einer Schicht behandelt werden.

Als besonders geeignet hat sich die Verwendung von Lösungen der komplexen Fluoride des Bors erwiesen. Hierdurch werden besonders harte und beständige Schichten erzeugt, die neben einem guten Korrosionsschutz einen hervorragenden Haftgrund für Lack- und Kunststoffschichten darstellen, auch wenn diese Schichten nachträglich verformt werden.

Die genannten komplexen Fluoride sind wasserlösliche Verbindungen, die direkt zugesetzt oder erst in der Lösung gebildet werden. Letzteres kann durch Zusatz wasserlöslicher Salze der Metalle sowie entsprechender Mengen an Fluoridionen erfolgen. So können beispielsweise auch Titanylsulfat oder Zirkonylchlorid verwendet werden. Die Behandlungslösungen können auch mehrere der erfindungsgemäßen Metalle enthalten oder Gemische verschiedener Salze der Metalle. Die Fluoridionen werden den Behandlungslösungen, soweit sie nicht in Form der komplexen Fluoride eingeführt werden, als Flußsäure bzw. deren neutrale oder saure Salze zugefügt. Ein geringer Überschuß an Fluoridionen über die für die Bildung

der komplexen Fluoride stöchiometrisch notwendige Menge ist zweckmäßig, sofern der gewünschte pH-Bereich eingehalten wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten Lösungen enthalten bevorzugt als Oxidationsmittel Natriummetanitrobenzolsulfonat. Statt des Natriumsalzes kann gewünschtenfalls auch die freie Säure verwendet werden. Bei Verwendung dieses Oxidationsmittels ist es möglich, die Behandlungsdauer der Metalloberflächen in besonders großem Umfange zu variieren.

Es können aber auch anstelle des Nitrobenzolsulfonats andere Oxidationsmittel verwendet werden, wobei vornehmlich solche Oxidationsmittel in Betracht kommen, die als oxidative Beschleunigungsmittel für Phosphatierungslösungen bekannt sind, wie beispielsweise Nitrat, Nitrit, Chlorat, Bromat, Wasserstoffperoxid und dessen Addukte, aliphatische und aromatische Nitro- und Nitrosoverbindungen, wie Nitroguanidin, Pikrinsäure, Nitrophenole sowie Dinitrotoluolsulfonsäure und Chinon. Es können auch Gemische verschiedener Oxidationsmittel eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die Oxidationsmittel in Mengen von 2–15 g/l, berechnet als Natriummetanitrobenzolsulfonat, verwendet.

Wie ferner gefunden wurde, kann die Schichtbildung noch dadurch weiterhin beschleunigt werden, daß man den sauren Lösungen Metallsalze zusetzt, die in der Schicht ein unlösliches Oxid bilden und in der elektrolytischen Spannungsreihe zwischen Magnesium und Wasserstoff stehen. Vorzugsweise sind dies wasserlösliche Salze des Zinks, Nickels, Cobalts und des III-wertigen Chroms. Die zu verwendenden Mengen betragen etwa 0,1–5, vorzugsweise 0,2–2 g/l.

Die Behandlungslösungen sollen praktisch frei von Chromsäure bzw. Chrom(VI)-Verbindungen, Oxalsäure oder Oxalaten und Phosphorsäure oder Phosphaten sein. Durch diese Verbindungen bzw. die entsprechenden Anionen wird die erfindungsgemäße Schichtausbildung gestört, da sie selbst schichtbildende Anionen darstellen. Selbst relativ geringe Mengen, z. B. der Phosphate, verringern bereits die Haftung von Lackschichten. Chromsäure und Chrom(VI)-Verbindungen sind außerdem wegen ihrer Giftigkeit und der damit verbundenen aufwendigen Abwasserreinigung auszuschließen.

Der pH-Wert der sauren Lösungen liegt vorzugsweise im Bereich über 3,5 bis 6,8. Insbesondere hat sich ein Bereich von 3,6–4,6 als geeignet erwiesen. Die pH-Werteinstellung kann mit Alkalilauge oder Säuren vorgenommen werden.

Die Behandlungsdauer ist vorzugsweise kurz und beträgt im allgemeinen 3 bis 180 Sekunden, insbesondere 5–30 s. Sie liegt somit so niedrig, daß in Bandanlagen mit sehr hohen Bandgeschwindigkeiten gearbeitet werden kann, ohne daß hierfür besonders große Bäder bzw. Spritzzonen verwendet werden müssen.

Die Anwendungstemperatur der sauren Lösungen liegt zwischen 15 und 95° C, vorzugsweise zwischen 40 bis 65° C. Die Lösungen können im Tauch- oder Streichverfahren, vorzugsweise jedoch im Spritzverfahren oder mittels Rollenwater angewendet werden. Die Metalloberflächen werden vor der erfindungsgemäßen Behandlung gereinigt bzw. entfettet. Diese Reinigung und die Entfettung kann mittels Lösungsmitteln oder durch die üblichen alkalischen, neutralen oder sauren Reiniger vorgenommen werden und richtet sich nach dem Verschmutzungsgrad.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die erzeugten

Schichten nachzupassivieren. Diese Nachpassivierung kann mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure und/oder Phosphorsäure bzw. sauren Chromaten und/oder Phosphaten vorgenommen werden. Die Konzentration der Chromsäure und/oder der Phosphorsäure bzw. deren Salzen liegt hierbei im allgemeinen zwischen 0,1 und 5 g/l.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in der Nachbehandlung der Schutzschichten mittels verdünnter Chromsäure, die Chrom(III)-ionen enthält. Hierbei liegen die angewendeten Konzentrationen im allgemeinen zwischen 0,2 und 3 g/l CrO_3 und 0,05 bis 1 g/l Cr_2O_3 . Anschließend an die Nachpassivierung werden die Schichten getrocknet. Vor der Nachbehandlung wird zweckmäßig mit Wasser gespült, wenn diese Spülung auch nicht unbedingt erforderlich ist, insbesondere wenn mit geeigneten Abquetschrollen gearbeitet wird.

Die bei der Nachbehandlung gegebenenfalls anfallenden Mengen an Chromsäurelösungen sind im Vergleich mit den üblichen Chromatierungsverfahren gering und können leicht chargenweise reduziert werden, so daß keine Abwasserschwierigkeiten entstehen.

Die Behandlungsbäder können durch Lösen der oben angeführten Verbindungen oder durch Verdünnen entsprechender Konzentrate hergestellt werden. Sie sind über lange Zeiten verwendbar und können immer wieder mit den Ausgangskomponenten auf Punktkonzanz ergänzt werden. Als Punkte einer Lösung sind hierbei in der üblichen Weise diejenigen ml %/10 NaOH verstanden, die von 10 ml Badlösung bis zum Umschlagwert von Bromphenolblau (freie Säure) bzw. Phenothalein (Gesamtsäure) verbraucht werden. Wenn die Bäder mit den gleichen flüssigen oder festen Konzentraten ergänzt werden, kann nach mehrmaligem Ergänzen eine zusätzliche pH-Korrektur notwendig sein.

Aus diesem Grunde werden die Bäder bevorzugt mit Lösungen bzw. Konzentraten ergänzt, die komplexe Fluoride des Bors, Titans oder Zirkoniums und mindestens ein Oxidationsmittel enthalten und ein Säureverhältnis freie Säure: Gesamtsäure von 1:1,05 bis 1:3,0, vorzugsweise 1:1,5–2,5, besitzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erzeugt auf Aluminium, Eisen bzw. Stahl, Zink und verzinkten Oberflächen gleichermaßen dünne, leicht verformbare, gleichmäßige Überzüge, die einen guten Korrosionsschutz verleihen und eine ausgezeichnete Lackhaftung besitzen. Die Schichten auf Stahl sind mausgrau bis bläulich irisierend, diejenigen auf Zink und Aluminium matthellgrau bis leicht gelblich irisierend. Das Verfahren ist leicht zu handhaben, und die Bäder besitzen sehr lange Standzeiten.

Die gleichen Bäder können unter gleichen Arbeitsbedingungen für alle Arten der genannten Metalloberflächen verwendet werden.

Aus der US-Patentschrift 2276353 ist es bereits bekannt, mit stark sauren Lösungen, die Silicofluoride enthalten, Überzüge auf Metalloberflächen zu erzeugen. Diese Bäder haben eine andere Zusammensetzung und sind nicht geeignet, unter gleichen Arbeitsbedingungen Überzüge auf Aluminium, Eisen und Zink aufzubringen.

Dies gilt auch für die in den belgischen Patentschriften 707669 und 710840 beschriebenen Verfahren zur Erzeugung von Schutzschichten, denn mit diesen stärker sauren Bädern ist es nur möglich, Zink

bzw. Zink und Eisen in gleichen Bädern zu behandeln. Aus der französischen Patentschrift 868 380 ist schließlich die Behandlung von Magnesiumoberflächen mit Lösungen, die komplexe Fluoride enthalten, bekanntgeworden.

Das Verfahren ist offensichtlich speziell für Magnesium entwickelt worden und kann nicht ohne weiteres mit der Behandlung von Aluminiumoberflächen gleichgesetzt werden. Es wird daher das vorliegende Verfahren, welches die Behandlung von Aluminium-, Eisen- und Zinkoberflächen mit gleichen Bädern zum Gegenstand hat, durch diese Arbeitsweise nicht nahegelegt.

Beispiel 1

In einer Spritz-Anlage mit Expositionszeiten von 22 s wurden nacheinander Stahlbänder, sendzimirverzinkte Stahlbänder sowie Aluminiumbänder mit einer Schutzschicht versehen. Dazu wurden die Bänder zunächst alkalisch entfettet, gespült und anschließend mit einer Lösung folgender Zusammensetzung

1,5 g/l Na [BF₄]

4,0 g/l NaNO₃

4,5 g/l Natriummetanitrobenzolsulfonat

0,2 g/l Zn(NO₃)₂ · 6 H₂O

behandelt.

Der pH-Wert wurde auf 6,6 eingestellt. Die Behandlungstemperatur betrug 35° C und die Behandlungszeit 120 Sekunden. Anschließend wurde mit kaltem Wasser gespült und 6 s mit einer Lösung nachpassiviert, die bei Stahlbändern 0,1% NaH₂PO₄

und bei sendzimirverzinkten Bändern 0,02% Chromsäure enthält. Danach wurde getrocknet.

Die schichtbildende Behandlungslösung war aber bei allen Bandarten gleich. Mit ihr wurden sowohl auf Aluminium und sendzimirverzinktem Material als auch auf Stahl dünne, gleichmäßig gute, verformbare Schichten mit ausgezeichneter Haftfähigkeit für Farbe und Kunststoff erhalten.

Bei einem Wechsel von Zink zu Stahloberflächen oder auf Aluminiumoberflächen brauchten weder die Badzusammensetzung noch die Behandlungsbedingungen, wie z. B. Durchlaufgeschwindigkeit (Behandlungszeit), pH-Wert und Badtemperatur verändert zu werden.

Beispiel 2

Anstelle der in Beispiel 1 genannten Behandlungslösung wurde eine Lösung der nachstehenden Zusammensetzung verwendet, wobei gleich gute Effekte erzielt wurden.

1,5 g (NH₄)₂[ZrF₆]

26,0 g NaNO₃

0,5 g CO(NO₃)₂ · 6 H₂O

1,0 g Natriummetanitrobenzolsulfonat

Der pH-Wert betrug 5,2, die Behandlungstemperatur 70° C, die Behandlungszeit 30 Sekunden.

Die Schichten wurden auch unter 70° C, z. B. bei 55–65° C, und Expositionszeiten von 20–60 s gleich gut erzielt. Läßt man das Cobaltsalz in der Behandlungslösung fort, so sind etwas längere Expositionszeiten erforderlich.